

Attorney Docket :
33766 W 040

P A T E N T

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Dieter LINDNER, et al.

Serial No. : Unassigned

Group Art Unit : Unassigned

Filed: August 14, 2001

Examiner : Unassigned

jc857 U.S. PTO
09/928470
08/14/01

For: EXHAUST-GAS PURIFICATION CATALYST TO BE USED CLOSE TO
THE ENGINE AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

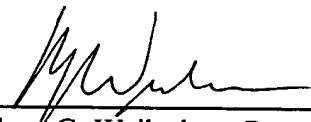
Under 35 U.S.C. §119, Applicants claim the benefit of the filing date of Patent
Application 00 117 618.9 filed in Europe on August 16, 2000.

In support of this claim, a certified copy of the European priority application is
attached hereto.

Respectfully submitted,

SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP

By :


Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531
1850 M Street, NW - Suite 800
Washington, DC 20036
Telephone: (202) 659-2811
Facsimile: (202) 263-4329

Date : August 14, 2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00117618.9

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

MÜNCHEN, DEN
MUNICH,
MUNICH, LE

03/07/01



THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.: 00117618.9
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 16/08/00
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG
60287 Frankfurt am Main
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Abgasreinigungskatalysator für motornahen Einsatz und Verfahren zu seiner Herstellung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

B01D53/94, B01J23/58

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. Aug. 2000

**Abgasreinigungskatalysator für motornahen Einsatz
und Verfahren zu seiner Herstellung**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Abgasreinigungskatalysator für motornahen Einsatz für die
5 Reinigung der Abgase von Otto-Motoren, der aus Palladium auf Aluminiumoxid und
aus Bariumoxid besteht sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der Katalysator
weist eine hohe Aktivität und Langzeitstabilität gegenüber hohen Temperaturbelastun-
gen auf.

10 Abgasreinigungskatalysatoren werden seit etwa drei Jahrzehnten eingesetzt, um die von
den Verbrennungsmotoren emittierten Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwas-
serstoffe (HC) und Stickoxide (NOx) in die umweltverträglichen Verbindungen Wasser,
Stickstoff und Kohlendioxid zu überführen. Alle drei Schadstoffe lassen sich gleichzei-
tig mit so genannten Dreiweg-Katalysatoren aus dem Abgas von Otto-Motoren entfer-
nen, wenn der Motor mit stöchiometrisch zusammengesetzten Luft/Kraftstoff-
15 Gemischen betrieben wird.

Die eigentliche Katalysatormasse besteht zumeist aus einem hochoberflächigen, oxidi-
schen Trägermaterial, auf dem die katalytisch aktiven Komponenten in feinsten Vertei-
lung abgeschieden sind. Als katalytisch aktive Komponenten eignen sich für die Reini-
gung von stöchiometrisch zusammengesetzten Abgasen besonders die Edelmetalle der
20 Platingruppe, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium. Als Trä-
germaterial eignen sich zum Beispiel Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Zir-
konoxid und deren Mischoxide und Zeolithe. Bevorzugt werden so genannte aktive
Aluminiumoxide mit einer spezifischen Oberfläche (BET-Oberfläche gemessen nach
DIN 66132) von mehr als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt. Zur Verbesserung der dynamischen Kon-
25 vertierung enthalten Dreiweg-Katalysatoren darüber hinaus so genannte Sauerstoff
speichernde Komponenten. Hierzu gehören Ceroxid, Praseodymoxid und Cer/Zirkon-
Mischoxide.

Die Form, in welcher die Komponenten des Katalysators bei seiner Herstellung einge-
setzt werden, hat einen wesentlichen Einfluß auf die spätere Funktion des Katalysators.
30 Im Rahmen dieser Erfindung werden folgende Fälle unterschieden:

a) als „feinteilige Feststoffe“

Hierunter werden pulverförmige Materialien mit Korngrößen zwischen 1 und etwa 50 µm verstanden. In der angelsächsischen Literatur werden hierfür die Ausdrücke „bulk material“ oder „particulate material“ verwendet.

5 b) in Form löslicher „Vorläuferverbindungen“

Die Vorläuferverbindungen werden auf in der Regel hochoberflächigen Feststoffen abgeschieden und durch thermische Behandlung in oxidativer oder reduktiver Atmosphäre in die eigentlichen katalysefördernden Komponenten überführt.

Die Katalysatormasse ist in der Regel auf monolithischen, inerten Wabenkörpern aus
10 Keramik oder Metall in Form einer Beschichtung abgeschieden. Die Wabenkörper besitzen in einem engen Raster über ihren Querschnitt angeordnete, parallel zur Längsachse der Wabenkörper liegende Strömungskanäle für das zu reinigende Abgas. Die Zelldichte (Anzahl der Strömungskanäle pro Querschnittsfläche der Wabenkörper) liegt gewöhnlich zwischen 10 und 200 cm⁻². Am häufigsten werden heute noch Wabenkörper
15 mit Zelldichten von 62 cm⁻² eingesetzt. Die katalytisch aktive Beschichtung wird auf den Wandflächen der die Strömungskanäle begrenzenden Trennwände in Konzentrationen von 50 bis 300 Gramm pro Liter (g/l) Volumen der Wabenkörper abgeschieden.

Die bekannten Dreiweg-Katalysatoren sind in der Lage, die Abgase von Otto-Motoren beim normalen Betrieb in befriedigender Weise zu reinigen. Die noch verbleibenden
20 Restemissionen bestehen im wesentlichen aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen, die hauptsächlich während der ersten ein bis zwei Minuten nach dem Kaltstart emittiert werden. Zur Verminderung der Kaltstart-Emissionen wurden so genannte Startkatalysatoren entwickelt, die im Gegensatz zu den normalen Dreiweg-Katalysatoren nicht im Unterbodenbereich des Kraftfahrzeugs, sondern nahe am Motor angeordnet werden, um
25 eine möglichst schnelle Aufheizung der Startkatalysatoren über ihre Anspringtemperatur von 150 bis 250 °C zu erreichen. Diese Anordnung belastet die Startkatalysatoren andererseits während des normalen Betriebs des Kraftfahrzeugs mit Abgastemperaturen bis zu 1000 °C und darüber. Startkatalysatoren, in der angelsächsischen Literatur auch als „close-coupled catalysts“ bezeichnet, sollten also neben einer niedrigen Anspring-
30 temperatur für die Kohlenwasserstoffe auch eine sehr gute Temperaturstabilität aufweisen. Im Rahmen dieser Erfindung werden Katalysatoren, die motornah eingesetzt werden als Startkatalysatoren bezeichnet.

In der WO 97/23278 wird ein Startkatalysator beschrieben, der ein Platingruppenmetall auf einem Trägermaterial enthält und im wesentlichen kein Sauerstoff speicherndes

Material aufweist. In einer speziellen Ausführungsform des Startkatalysators enthält er Palladium auf Aluminiumoxid sowie ein Erdalkalimetall zur Stabilisierung gegenüber thermischen Belastungen. Zur Abscheidung von Palladium auf dem Aluminiumoxid wird das Aluminiumoxid mit einer Lösung von Palladiumnitrat imprägniert. Das Palladium enthaltende Aluminiumoxid wird dann zusammen mit einer Lösung von Zirkonylacetat und deionisiertem Wasser gemahlen. Der Beschichtungssuspension kann auch festes Bariumoxid zugefügt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Startkatalysator anzugeben, welcher aus Palladium, Aluminiumoxid und Bariumoxid besteht und gegenüber bekannten Startkatalysatoren eine verbesserte Temperaturstabilität aufweist.

Überraschender Weise hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn Bariumoxid und Palladium gemeinsam auf dem Trägermaterial Aluminiumoxid vorliegen und die mittlere Partikelgröße der Palladiumkristallite zwischen 3 und 7 nm liegt. Diese Kristallitgröße des Palladiums in Kombination mit dem eng benachbarten Bariumoxid gewährleistet eine hohe Aktivität des Katalysators, die ihm auch nach Alterung noch bessere Leistungsdaten als den bekannten Startkatalysatoren verleiht.

Dem Fachmann ist zwar bekannt, daß die katalytische Aktivität eines Katalysators in gewissen Grenzen um so größer wird, je kleiner die katalytisch aktiven Metallkristallite sind, wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, sind jedoch Kristallitgrößen für Palladium zwischen 4 und 7 nm mit konventionellen Imprägnierverfahren nicht herstellbar, so daß Katalysatoren mit diesen mittleren Kristallitgrößen des Palladiums bisher nicht bekannt waren. Nur durch Anwendung des in der DE 197 14 723 A1 beschriebenen Injektionsverfahrens war es möglich, die geforderten Kristallitgrößen herzustellen. Um auch Bariumoxid in engem Kontakt mit Palladium auf dem Trägermaterial abzuscheiden, wurde das Verfahren gemäß DE 197 14 723 A1 in besonders vorteilhafter Weise abgewandelt.

Zur Herstellung der Beschichtungssuspension wird wie folgt vorgegangen: Aluminiumoxid und hydratisiertes Bariumhydroxid werden in Wasser suspendiert, wobei Bariumhydroxid in Lösung geht und den pH-Wert der Suspension in den basischen Bereich verschiebt. Danach wird eine wässrige Lösung einer sauren Vorstufe von Palladium, bevorzugt Palladiumnitrat, der Suspension unter ständigem Rühren mittels Kapillarinjektion zugeführt, das heißt Palladiumnitrat wird mit Hilfe von Kapillaren, deren Öffnungen unter der Oberfläche der Suspension enden, injiziert. Gleichzeitig wird die Suspension intensiv gerührt, um eine möglichst schnelle und homogene Verteilung des

Palladiumnitrats in der Suspension zu gewährleisten. Nach Beendigung der Zugabe von Palladiumnitrat wird die Suspension noch eine Zeit lang gerührt, um die Fixierung von Palladium und Barium in innigem Kontakt zueinander auf der Oberfläche des Aluminiumoxids zu ermöglichen. Durch die Zugabe der sauren Palladiumnitrat-Lösung wird der
5 pH-Wert der Suspension in den neutralen Bereich verschoben.

Die resultierende Suspension kann direkt zur Beschichtung von Wabenkörpern mit Hilfe bekannter Verfahren eingesetzt werden. Der Feststoffgehalt der Suspension wird bevorzugt auf einen Wert zwischen 25 und 60 Gew.-% eingestellt. Dieser Wert gestattet es, die für den Startkatalysator vorgesehenen Beschichtungskonzentrationen von 20 bis
10 200 g/l in nur einem Beschichtungsvorgang auf die Wabenkörper aufzubringen. Falls notwendig, kann die Viskosität der Suspension durch Zusätze von Basen oder Laugen in geeigneter Weise auf das eingesetzte Beschichtungsverfahren abgestimmt werden.

Nach dem Beschichten werden die Wabenkörper bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend an Luft bei Temperaturen zwischen 300 und 700 °C für die Dauer von
15 0,5 bis 5 Stunden calciniert. Durch die Calcinierung werden die Vorläuferverbindungen von Palladium und Barium zersetzt und oxidiert. Es ist bekannt, daß Bariumoxid sich an Luft mit dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxid zu Bariumcarbonat umsetzt, so daß die Bariumoxidpartikel zumindest oberflächlich auch Bariumcarbonat enthalten. Im Rahmen dieser Erfindung wird trotz dieses Sachverhaltes der Einfachheit halber nur von
20 Bariumoxid gesprochen.

Gemäß der DE 197 14 723 A1 wird zur chemischen Fixierung des Palladiums auf dem Aluminiumoxid eine verdünnte Ammoniak-Lösung in die Suspension in analoger Weise wie Palladiumnitrat injiziert. Die Verwendung von Bariumhydroxid zur chemischen Fixierung der Palladiums auf dem Aluminiumoxid in der vorliegenden Erfindung hat
25 den Vorteil, daß auf Ammoniak als basisches Material verzichtet werden kann. Die basischen Eigenschaften des Bariumhydroxids bewirken, daß das für den Katalysator benötigte Barium in inniger Mischung mit Palladium auf dem Aluminiumoxid abgeschieden wird. Bei der abschließenden Calcinierung werden Palladium und Barium in ihre endgültige Form überführt. Das sich auf der Oberfläche des Aluminiumoxids bildende
30 Bariumoxid unterstützt die Stabilisierung des Aluminiumoxids gegenüber thermischen Belastungen.

Als Trägermaterial für Bariumoxid und Palladium werden so genannte aktive Aluminiumoxide eingesetzt. Es handelt sich dabei um feinteilige Aluminiumoxide, welche die Kristallstrukturen der Übergangsphasen des Aluminiumoxids aufweisen. Hierzu gehö-

ren chi-, delta-, gamma-, kappa-, theta- und eta-Aluminiumoxid. Die aktiven Aluminiumoxide weisen spezifische Oberflächen von bis zu $400 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Mit steigender Temperatur wandeln sich die genannten Kristallstrukturen unter gleichzeitiger Verminderung der spezifischen Oberfläche ineinander um (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th Edition 1985; Vol A1; Seiten 557-563). Oberhalb von 1150°C ist nur das oberflächenarme alpha-Aluminiumoxid beständig. Dieser Prozeß kann durch Stabilisierung mit Erdalkalimetalloxiden, insbesondere Bariumoxid, Seltenerdoxiden, bevorzugt Lanthanoxid, oder Siliziumdioxid verlangsamt werden. Hierzu enthalten die stabilisierten, aktiven Aluminiumoxide gewöhnlich 1 bis 10 Gew.-% an Bariumoxid, Lanthanoxid oder Siliziumdioxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des stabilisierten Materials.

Für die vorliegende Erfindung wird bevorzugt ein mit 2 bis 4 Gew.-% Lanthanoxid stabilisiertes gamma-Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 100 und $180 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt. Durch das bei der Abscheidung von Palladium eingesetzte Bariumhydroxid wird das Aluminiumoxid weiter stabilisiert.

Der erfindungsgemäße Startkatalysator enthält bevorzugt 1 bis 10 g/l Palladium, 45 bis 180 g/l Aluminiumoxid, gegebenenfalls stabilisiert mit Lanthanoxid, und 5 bis 20 g/l Bariumoxid.

Der Startkatalysator wird motornah angeordnet und in Kombination mit einem im Unterbodenbereich des Kraftfahrzeugs liegenden Hauptkatalysator eingesetzt. Er wirkt hierbei als reiner Oxidationskatalysator für die während der Kaltstartphase emittierten Kohlenwasserstoffe. Soll aus Kostengründen auf den Hauptkatalysator verzichtet werden, so muß der Startkatalysator mit einer zusätzlichen Dreiwegfunktion ausgestattet werden. Hierzu wird in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung auf die erste Beschichtung des Startkatalysators eine zweite katalytisch aktive Beschichtung aufgebracht, welche Platin und Rhodium auf Aluminiumoxid sowie eine Sauerstoff speichernde Komponente und weiteres Aluminiumoxid enthält. Die zweite Schicht wird in einer Konzentration von 30 bis 100 g/l auf die Wabenkörper aufgebracht.

Die Beschichtungssuspension für diese zweite Schicht wird wie folgt angefertigt: Zunächst wird das als Trägermaterial für Platin und Rhodium dienende Aluminiumoxid mit diesen beiden Platingruppenmetallen durch Imprägnieren mit einer wässrigen Lösung von löslichen Vorläuferverbindungen dieser Metalle beschichtet, getrocknet und calciniert. Danach wird das katalysierte Trägermaterial zusammen mit einer Sauerstoff speichernden Komponente und zusätzlichem, aktiven Aluminiumoxid zur Herstellung

einer Beschichtungssuspension in Wasser suspendiert. Mit dieser Beschichtungssuspension wird der schon mit der ersten katalytischen Beschichtung versehene Tragkörper erneut beschichtet. Abschließend wird der beschichtete Tragkörper getrocknet und calciniert.

- 5 Als Vorläuferverbindungen für Platin sind alle Verbindungen geeignet, die in dem gewählten Lösungsmittel löslich sind und sich durch Erhitzen zu Platin zersetzen lassen. Beispielhaft für solche Verbindungen sind Hexachloroplatinsäure, Ammoniumchloroplatinat, Platintetrachlorid, Platinnitrat, Platintetraamminnitrat und Platintetraamminhydroxid. Bevorzugt werden solche Platinvorläuferverbindungen eingesetzt, von denen
- 10 bekannt ist, daß mit ihrer Hilfe Platinbeschichtungen mit hoher Dispersion der Platin-kristallite erhalten werden. Zu diesen Verbindungen gehören anionische Komplexverbindungen wie Methylethanolaminplatin(IV)hexahydroxid $((\text{MEA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6 = ((\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2-\text{CH}_3)_2^+\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_6)$ und Ethanolaminplatin(IV)hexahydroxide $((\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6 = (\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_2^+\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_6)$.

- 15 Als Vorläuferverbindung für Rhodium sind zum Beispiel Rhodiumchlorid, Rhodiumacetat und Rhodiumnitrat geeignet.

Das als Trägermaterial für Platin und Rhodium dienende Aluminiumoxid kann mit deren Vorläuferverbindungen sequentiell in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig durch Verwendung einer gemeinsamen Lösung imprägniert werden. Bevorzugt wird jedoch

20 das Aluminiumoxid unter Anwendung des schon beschriebenen Verfahrens der Kapillarinjektion zuerst mit Platin und danach mit Rhodium belegt. Zu diesem Zweck wird eine Lösung von Ethanolaminplatin(IV)hexahydroxid verwendet. Das als Trägermaterial bestimmte Aluminiumoxid wird zum Beispiel in Wasser suspendiert und anschließend die Platinlösung injiziert. Die Abscheidung von Platin auf Aluminiumoxid wird

25 durch geeignete Anpassung des pH-Wertes der Suspension eingeleitet. Nach Abscheidung des Platins wird Rhodium auf dem Aluminiumoxid abgeschieden. Dies geschieht durch Zugabe einer Lösung einer sauren Vorläuferverbindung von Rhodium, zum Beispiel Rhodiumnitrat, zu der Suspension. Abschließend werden Platin und Rhodium auf dem Trägermaterial durch Anpassen des pH-Wertes der Suspension fixiert.

- 30 Die so erhaltene Suspension kann sofort zur endgültigen Beschichtungssuspension weiterverarbeitet werden. Hierzu wird der Suspension das Sauerstoff speichernde Material und gegebenenfalls zusätzliches Aluminiumoxid hinzugefügt. Danach kann mit dieser Suspension die zweite Schicht auf dem Tragkörper abgeschieden werden.

- Als Sauerstoff speicherndes Material wird bevorzugt ein Cer/Zirkon-Mischoxid eingesetzt, welches mit Praseodymoxid stabilisiert ist. Falls kein fertiges, stabilisiertes Material zur Verfügung steht, kann das Cer/Zirkon-Mischoxid auch in situ stabilisiert werden. Zu diesem Zweck werden eine Lösung einer Praseodymoxid-Vorläuferverbindung,
- 5 Cer/Zirkon-Mischoxid und gegebenenfalls weiteres Aluminiumoxid in die Suspension eingebracht, welche das schon mit Platin und Rhodium katalysierte Aluminiumoxid enthält. Diese Suspension wird dann verwendet, um die zweite Beschichtung auf den Tragkörper des Katalysators aufzubringen. Während der Calcinierung der Beschichtung wird die Vorläuferverbindung des Praseodymoxids zersetzt und in Praseodymoxid über-
- 10 führt. Hierbei scheidet sich das Praseodymoxid in hoher Dispersion auf allen feinteiligen Bestandteilen der zweiten Beschichtung ab und stabilisiert auf diese Weise das eingesetzte Cer/Zirkon-Mischoxid gegen thermische Belastungen.

- Die Erfindung wird nun an Hand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert. Es wurden erfindungsgemäße Katalysatoren präpariert und bezüglich ihrer
- 15 katalytischen Eigenschaften charakterisiert. Als Tragkörper für die Katalysatoren dienten in allen Fällen keramische Wabenkörper aus Cordierit mit einer Zelldichte von 62 cm^{-2} (400 cpsi), einem Durchmesser von 2,54 und einer Länge von 7,62 cm.

Vergleichsbeispiel 1:

- Es wurde mit Lanthanoxid stabilisiertes γ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Lanthanoxid; spezifische Oberfläche 140 g/m^2) durch Porenvolumenimprägnierung mit einer wässrigen Lösung aus Palladiumnitrat imprägniert. Hierzu wurde das pulverförmige Aluminiumoxid in einem Kessel umgewälzt und mit der Imprägnierlösung besprüht. Das Volumen der Imprägnierlösung entsprach 90% der Wasseraufnahmekapazität des vorgeleg-
- 20 ten Pulvers. Die Konzentration der Imprägnierlösung war so gewählt, daß das in ihr enthaltene Palladium 2,5 Gew.-% Palladium, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Aluminiumoxid und Palladium entsprach. Nach der Imprägnierung wurde das Material getrocknet und bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden an Luft calciniert.
- 25

Beispiel 1:

- Es wurde eine zweite Pulvercharge des stabilisierten γ -Aluminiumoxid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Palladium belegt.
- 30

Zu diesem Zweck wurden Aluminiumoxid und Bariumhydroxid in Wasser suspendiert, wobei Bariumhydroxid in Lösung ging und den pH-Wert der Suspension in den basischen Bereich verschob. Danach wurde eine wässrige Lösung von Palladiumnitrat der

Suspension unter ständigem Rühren mittels Kapillarinjektion zugeführt. Nach Beendigung der Zugabe von Palladiumnitrat wurde die Suspension noch für die Dauer von einer Stunde gerührt, um die Fixierung von Palladium und Barium in innigem Kontakt zueinander auf der Oberfläche des Aluminiumoxids zu ermöglichen. Nach Abtrennen des katalysierten Aluminiumoxids von der wässrigen Phase der Suspension wurde es wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet und an Luft calciniert.

An den beiden Katalysatorpulvern von Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 wurden die Partikelgrößenverteilungen der auf dem Aluminiumoxid abgeschiedenen Palladiumkristallite durch Auswertung von Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Größenverteilung der Palladiumkristallite auf Aluminiumoxid

Vergleichsbeispiel 1		Beispiel 1	
Partikelgröße [nm]	Größenverteilung [%]	Partikelgröße [nm]	Größenverteilung [%]
6	7,7	4,1	2,9
8	7,7	4,4	8,6
10	13,0	4,7	14,3
12	17,0	5,0	22,9
14	26,9	5,3	31,4
16	16,0	5,6	17,1
18	7,7	5,9	2,9
20	3,8		

Wie diese Untersuchungen zeigen, führt das konventionelle Imprägnierverfahren zu einer sehr breiten Größenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von 13 nm mit einer Breite von $\pm 5,5$ nm. Dagegen liefert die erfindungsgemäße Präparation des Katalysatorpulvers gemäß Beispiel 1 eine sehr schmale Größenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von nur 5 nm und einer Breite von $\pm 0,5$ nm.

Vergleichsbeispiel 2:

Mehrere Wabenkörper wurden mit dem in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Katalysatormaterial beschichtet, indem das Material zuerst in Wasser suspendiert und anschließend durch Eintauchen der Wabenkörper in diese Suspension auf die Wände der Strömungskanäle der Wabenkörper aufgetragen wurde. Die Beschichtungskonzentration

betrug 140 Gramm pro Liter Wabenkörper (g/l). Die Beschichtung wurde getrocknet und an Luft bei 500 °C für die Dauer von 2 Stunden calciniert. Die Konzentration von Palladium, bezogen auf den Katalysatorkörper, betrug somit 3,53 g/l (entsprechend 100 g/ft³). Diese Katalysatoren werden im folgenden mit VK1 bezeichnet.

5 **Beispiel 2:**

Das erfindungsgemäße Katalysatormaterial von Beispiel 1 wurde wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben auf mehrere Wabenkörper aufgetragen. Die totale Beschichtungskonzentration betrug 140 g/l, davon 10 g/l Bariumoxid und 3,53 g/l Palladium. Diese Katalysatoren werden im folgenden mit K1 bezeichnet.

10 **Beispiel 3:**

Mehrere Katalysatoren von Beispiel 2 wurde mit einer zweiten Beschichtung gemäß der Tabelle 2 versehen. Diese Katalysatoren werden im folgenden mit K2 bezeichnet.

15 Zur Herstellung der zweiten Beschichtung wurde zunächst stabilisiertes Aluminiumoxid (3 Gew.-% La₂O₃, 97 Gew.-% Al₂O₃) in Wasser suspendiert. Danach wurde eine Lösung eines chlorfreien Platinsalzes ((EA)₂Pt(OH)₆) in die Suspension injiziert, welches schnell auf dem Aluminiumoxid adsorbiert wurde. Danach wurde eine Lösung von Rhodiumnitrat in die Suspension injiziert. Durch Anheben des pH-Wertes der Suspension wurden beide Edelmetall-Komponenten auf dem Aluminiumoxid fixiert. Abschließend wurden der Suspension unstabilisiertes γ-Aluminiumoxid, Praseodymacetat und
20 ein Cer/Zirkon-Mischoxid (70 Gew.-% Ceroxid, 30 Gew.-% Zirkonoxid) zugefügt.

Vor der Beschichtung der Wabenkörper wurde der pH-Wert der Suspension auf einen Wert von 6 eingestellt. Danach wurde die Suspension in einer Mühle homogenisiert, so daß ihre oxidischen Bestandteile eine mittlere Korngröße von 2 bis 3 µm aufwiesen.

25 Die Wabenkörper wurden durch Eintauchen in diese Suspension mit einer zweiten Beschichtung versehen. Die Beschichtung wurde getrocknet und bei 500 °C in Luft calciniert. Die Zusammensetzung dieser zweiten Beschichtung ist in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Zusammensetzung der zweiten Schicht der Katalysatoren K2 von Beispiel 3

Komponente	Konzentration [g/l]
γ -Aluminiumoxid (stabilisiert mit 3 Gew.-% La_2O_3)	10
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (70 Gew.-% CeO_2 ; 30 Gew.-% ZrO_2)	18,5
Pr_6O_{11}	1,5
γ -Aluminiumoxid (unstabilisiert)	40
Gesamtoxidgehalt	70
Platin	0,235
Rhodium	0,235
Gesamtgehalt an Platin plus Rhodium	0,47

Katalytische Aktivität der Katalysatoren VK1 und K1:

Die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren wurden sowohl bei Belastung mit einem synthetischen Abgas als auch am Motor untersucht. Vor den Messungen im synthetischen Abgas wurden die Katalysatoren einer Alterung an Luft bei 1100 °C für die Dauer von 24 Stunden unterzogen.

Die Untersuchungen im synthetischen Abgas wurden an einer sogenannten Modellgasanlage vorgenommen. Das synthetische Abgas hatte die in Tabelle 3 angegebene Zusammensetzung.

Zur Ermittlung der Anspringtemperaturen der Katalysatoren VK1 und K1 wurden sie bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h⁻¹ mit dem synthetischen Abgas belastet, wobei die Temperatur des Abgases mit einer Rate von 20 °C/min von 75 auf 500 °C angehoben wurde. Die Anspringtemperaturen für die drei Schadstoffe Kohlenmonoxid CO, Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxid NO_x wurden bei einem Umsatz des jeweiligen Schadstoffes von 70% ermittelt (T_{70%}).

Die Messungen wurden bei zwei verschiedenen Luftzahlen Lambda ($\lambda = 0,993$ und $\lambda = 1,15$) vorgenommen. Die Luftzahl Lambda ist das auf stöchiometrische Bedingungen normierte Luft/Kraftstoff-Verhältnis und wird deshalb auch häufig als normiertes Luft/Kraftstoff-Verhältnis bezeichnet. Die Luftzahl des Abgases wurde durch Variation des CO-Gehaltes an die Erfordernisse der jeweiligen Messungen angepaßt. Die Messungen bei $\lambda = 0,993$ erfolgten dynamisch, das heißt die Luftzahl wurde mit 1 Hz und

einer Amplitude von $\pm 0,87$ A/F (A/F = air/fuel) moduliert. Bei $\lambda = 1,15$ erfolgte keine Modulation. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 3: Zusammensetzung des Modell-Abgases

Gaskomponente	Konzentration	Gaskomponente	Konzentration
CO	1,4 Vol.-%	NO _x (NO)	0,1 Vol.-%
H ₂	0,47 Vol.-%	CO ₂	14 Vol.-%
O ₂	1,2 Vol.-%	SO ₂	20 Vol.-ppm
Propen	666 Vol.-ppm	H ₂ O	10 Vol.-%
Propan	333 Vol.-ppm	N ₂	Rest

- 5 **Tabelle 4:** Anspringtemperaturen $T_{70\%}$ der Katalysatoren VK1 und K1 bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000 h^{-1} für ein Modellgas

Katalysator	$\lambda = 0,993; \pm 0,87 \text{ A/F bei } 1 \text{ Hz}$			$\lambda = 1,15; \text{ statisch}$	
	CO [°C]	HC [°C]	NO _x [°C]	CO [°C]	HC [°C]
VK1	288	293	315	252	273
K1	275	282	285	245	266

In Tabelle 5 sind die bei diesen Messungen ermittelten Schadstoffumsetzungen bei einer Abgastemperatur von 400 °C bei $\lambda = 0,993$ im dynamischen Betrieb angegeben.

- 10 **Tabelle 5:** Dynamische Schadstoffumsetzung der Katalysatoren VK1 und K1 für das Modellabgas bei einer Abgastemperatur von 400 °C

Katalysator	$\lambda=0,993; \pm 0,87 \text{ A/F bei } 1 \text{ Hz}$		
	CO [%]	HC [%]	NO _x [%]
VK1	63	82	61
K1	61	86	67

- 15 Zwei weitere Exemplare der Katalysatoren VK1 und K1 wurden einer Alterung an einem Motor (Hubraum $2,8 \text{ l}$) für die Dauer von 50 Stunden bei einer Abgastemperatur von 870 °C vor den Katalysatoren und periodischer Schubabschaltung unterworfen. Danach wurden die Anspringtemperaturen am Motor für 50% Umsatz im fetten Abgas bei $\lambda = 0,999$ unter dynamischen Bedingungen (Luftzahlmodulation: $\pm 0,5 \text{ A/F}$ bei

1 Hz) und im mageren Abgas bei $\lambda = 1,15$ unter statischen Bedingungen ermittelt. Die Temperatur des Motorabgases wurde mit Hilfe eines Wärmetauschers mit einer Rate von 38 °C/min von 75 °C auf 500 °C erhöht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

- 5 **Tabelle 6:** Anspringtemperaturen $T_{50\%}$ der Katalysatoren VK1 und K1 bei einer Raumgeschwindigkeit von 65.000 h⁻¹; Messungen mit einem Motorabgas

Katalysator	$\lambda = 0,999; \pm 0,5 \text{ A/F bei 1 Hz}$			$\lambda = 1,15; \text{ statisch}$	
	CO [°C]	HC [°C]	NOx [°C]	CO [°C]	HC [°C]
VK1	453	448	450	241	249
K1	432	420	442	244	243

Die obigen Messungen zeigen, daß der erfindungsgemäße Katalysator niedrigere Anspringtemperaturen sowohl im Modellabgas als auch am Motor aufweist.

10 **Ermittlung des Kreuzungspunktes der CO/NOx-Umsatzkurven:**

- Wird die Luftzahl des Abgases kontinuierlich von fett ($\lambda < 1$) nach mager ($\lambda > 1$) verändert, so ist zunächst im fetten Bereich die Umsetzung von CO sehr gering, während die Umsetzung von NOx maximal ist. Mit steigender Luftzahl nimmt die Umsetzung von CO zu, während die Umsetzung von NOx abnimmt. Bei magerer Abgaszusammensetzung ist dann die Umsetzung von NOx gering, während die Umsetzung von CO ihrem Maximalwert zustrebt. Bei einer mittleren Luftzahl kreuzen sich beide Umsatzkurven. Der Kreuzungspunkt beider Umsatzkurven (CO/NOx crossover-point) gibt somit den maximalen Umsatz an, der gleichzeitig für CO und NOx erreicht werden kann.

- 20 Vor den Messungen wurden zwei frische Katalysatoren VK1 und K1 einer Alterung an einem Motor (Hubraum 2,8 l) für die Dauer von 50 Stunden bei einer Abgastemperatur von 870 °C vor den Katalysatoren und periodischer Schubabschaltung unterworfen. Zur Bestimmung der Kreuzungspunkte der CO und NOx Umsatzkurven wurde die Luftzahl des Motorabgases periodisch zwischen den Werten 0,98 und 1,02 hin und her variiert. Der Übergang von einer Luftzahl zur anderen wurde dabei innerhalb von etwa 3 Minuten vorgenommen. Dieser langsamen Änderung der Luftzahl wurde eine Luftzahlmodulation mit 1 Hz überlagert.

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Messungen für die Katalysatoren VK1 und K1 bei Abgastemperaturen von 400 und 450 °C sowie zwei unterschiedlichen Modulationsgraden der Luftzahl.

Tabelle 7: Dynamischer CO/NO_x Crossover-Umsatz der Katalysatoren VK1 und K1.

Katalysator	$\pm 0,5$ A/F; 1 Hz; 400 °C Umsatz [%]	$\pm 1,0$ A/F; 1 Hz; 450 °C Umsatz [%]
VK1	62	55
K1	70	61

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. Aug. 2000

Patentansprüche

1. Abgasreinigungskatalysator für motornahen Einsatz für die Reinigung der Abgase von Otto-Motoren bestehend aus Palladium auf Aluminiumoxid sowie Bariumoxid,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß Bariumoxid und Palladium gemeinsam auf dem Trägermaterial Aluminiumoxid abgeschieden sind und die mittlere Partikelgröße der auf dem Trägermaterial vorliegenden Palladiumkristallite zwischen 3 und 7 nm liegt.
- 10 2. Startkatalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß er in Form einer ersten katalytisch aktiven Beschichtung auf einen inerten, monolithischen Wabenkörper aus Keramik oder Metall in einer Konzentration zwischen 50 und 200 Gramm pro Liter Volumen des Wabenkörpers aufgebracht ist.
- 15 3. Startkatalysator nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß er 1 bis 10 g/l Palladium, 45 bis 180 g/l Aluminiumoxid und 5 bis 20 g/l Bariumoxid enthält.
- 20 4. Startkatalysator nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß auf die erste katalytische aktive Beschichtung eine zweite katalytisch aktive Beschichtung aufgebracht wird, welche Platin und Rhodium auf Aluminiumoxid sowie eine Sauerstoff speichernde Komponente und weiteres Aluminiumoxid enthält.
- 25 5. Startkatalysator nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das als Trägermaterial für Platin und Rhodium dienende Aluminiumoxid mit Lanthanoxid stabilisiert ist.
- 30 6. Startkatalysator nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zweite Schicht in einer Konzentration von 30 bis 100 g/l Volumen des Wabenkörpers vorliegt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Startkatalysators nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumoxid und Bariumhydroxid in Wasser suspendiert, wobei Bariumhydroxid in Lösung geht und den pH-Wert der Suspension in den basischen Bereich verschiebt, eine wässrige Lösung einer Vorstufe von Palladium der Suspension unter ständigem Rühren mittels Kapillarinjektion zuführt und mit der resultierenden Suspension den Wabenkörper beschichtet, trocknet und calciniert.
8. Startkatalysator für die Reinigung der Abgase von Otto-Motoren bestehend aus Palladium und Bariumoxid auf Aluminiumoxid, welches in Form einer Beschichtung auf einem inerten Wabenkörper aufgebracht ist, dadurch erhältlich, daß man Aluminiumoxid und Bariumhydroxid in Wasser suspendiert, wobei Bariumhydroxid in Lösung geht und den pH-Wert der Suspension in den basischen Bereich verschiebt, eine wässrige Lösung einer Vorstufe von Palladium der Suspension unter ständigem Rühren mittels Kapillarinjektion zuführt und mit der resultierenden Suspension den Wabenkörper beschichtet, trocknet und calciniert.
9. Verwendung des Startkatalysators nach einem der Ansprüche 2 oder 3 in Kombination mit einem Hauptkatalysator für die Reinigung der Abgase eines mit einem Otto-Motor angetriebenen Kraftfahrzeugs, wobei der Startkatalysator in motornaher Position und der Hauptkatalysator im Unterbodenbereich des Kraftfahrzeugs angeordnet ist.
10. Verwendung des Startkatalysators nach einem der Ansprüche 4 bis 6 als alleiniger, in motornaher Position angeordneter, Abgasreinigungskatalysator für mit einem Otto-Motor angetriebenes Kraftfahrzeug.

16. Aug. 2000

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Startkatalysator für die Reinigung der Abgase von Otto-Motoren, der aus Palladium auf Aluminiumoxid und aus Bariumoxid besteht sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, daß Bariumoxid und Palladium gemeinsam auf dem Trägermaterial Aluminiumoxid in feiner Verteilung abgeschieden sind und die mittlere Partikelgröße der Palladiumkristallite zwischen 3 und 7 nm liegt. Die geringe Kristallitgröße von Palladium und das ebenfalls in feiner Verteilung auf dem Trägermaterial abgeschiedene Bariumoxid verleihen dem Katalysator eine hohe Aktivität und Langzeitstabilität gegenüber hohen Temperaturbelastungen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)